UEBER DEN EINFLUSS

DES

ASYMMETRISCHEN KOHLENSTOFFATOMS

AUF DIE

VOM ACTIVEN AMYLALKOHOL DERIVIRENDEN

ETHANE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

AN DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTAET DER UNIVERSITAET WUERZBURG,

EINGEREICHT VON

FEODOR JUST

AUS

ROCHLITZ (SACHSEN).

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1883.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. WISLICENUS, spreche ich für die wohlwollende Leitung meiner Studien den aufrichtigsten Dank aus.

Seitdem *Wislicenus* in seiner Abhandlung über die Paramilchsäure[1]) offen für die Berechtigung der Chemie eintrat, stereometrische Anschauungen für die Lehre von der Constitution der chemischen Verbindungen zu Hülfe zu nehmen, und *van't Hoff*[2]), sowie fast gleichzeitig *Le Bel*[3]), dies durch die Theorie vom „asymmetrischen Kohlenstoffatom" in der glücklichsten Weise zur Ausführung brachten, hat die Chemie der Kohlenstoffverbindungen ganz bedeutende Fortschritte gemacht.

Die *van't Hoff*'sche Hypothese ist nach zwei Richtungen hin fruchtbringend gewesen, einmal in ihrer Anwendung auf die sich immer mehr häufenden, von *Wislicenus* als „geometrische" bezeichneten Isomerieen, das andere Mal in ihrer Anwendung zur Erklärung der optischen Activität organischer Substanzen.

Für das Letztere wird durch die vorliegende Arbeit ein eclatantes Beispiel geliefert.

Ehe ich auf die Darlegung meiner Versuche eingehe, sei es mir gestattet, die dabei in Betracht kommenden

---

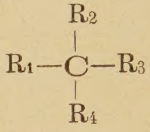
[1]) Ann. Chem. 166, 3; 167, 302 u. 346.

[2]) *J. H. van't Hoff*, „La chimie dans l'espace".

[3]) Bull. soc. chim. [2] 22, 337.

Fundamentalsätze der *van't Hoff*'schen Lehre hervorzuheben. Sie lauten:

I. Ein Kohlenstoffatom, dessen vier Affinitäten durch vier verschiedene Atome oder Atomgruppen entsprechend der allgemeinen Formel



gesättigt sind, wird als „asymmetrisch" bezeichnet.

II. Die optisch activen Substanzen enthalten stets ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome.

III. Körper, welchen asymmetrische Kohlenstoffatome fehlen, zeigen kein Drehungsvermögen.

Bei dem grossen Interesse, welches die Hypothese *van't Hoff's* besitzt, da sie bei der Ermittlung der Struktur chemischer Verbindungen gewisse Anhaltspunkte zu geben vermag, ist es von nicht zu unterschätzendem Werth, den fraglichen Zusammenhang zwischen asymmetrischem Kohlenstoffatom und optischer Activität an möglichst vielen, die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahls drehenden Substanzen zu prüfen.

Um dies an dem mit optischem Drehungsvermögen begabten und deshalb mit dem Namen des „activen" belegten Amylalkohol zu thun, wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. *Wislicenus* die vorliegende Arbeit unternommen. Es versprach diese Untersuchung auch aus dem Grunde interessant zu werden, weil sie möglicherweise Aufschluss zu bieten vermochte über die trotz vieler Arbeiten immer noch nicht mit voller Gewissheit aufgeklärte Constitution des activen Amylalkohols, mit deren Erforschung der Verfasser dieser Abhandlung auch auf einem anderen, direkten Weg sich beschäftigt und darüber bei späterer Gelegenheit zu berichten gedenkt.

Der active Amylalkohol wird gewonnen aus dem Gährungsamylalkohol, welcher zweifelsohne ein Gemisch verschiedener isomerer Varietäten ist, die sämmtlich primärer Natur sind. Er setzt sich der Hauptsache nach zusammen aus dem Isamylalkohol oder Isobutylcarbinol, der sich gegenüber dem polarisirten Lichtstrahl vollkommen indifferent verhält, und der optisch wirksamen, mit Linksrotation begabten Varietät. Ausserdem enthält der Gährungsamylalkohol wahrscheinlich noch normalen Amylalkohol, dessen Vorhandensein aber noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen ist. Da derselbe jedenfalls nur in verhältnissmässig äusserst geringer Menge auftritt, so dürfte er wohl schwerlich im Stande sein der im Folgenden niedergelegten Untersuchung bezüglich ihrer Resultate Eintrag zu thun, wenn er bei derselben vernachlässigt wird.

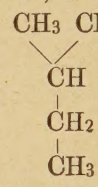
Die Struktur des activen Bestandtheils des Gährungsamylalkohols zuerst näher beleuchtet zu haben, ist das Verdienst *Erlenmeyer's* der in seiner gemeinschaftlich mit *Hell* ausgeführten Arbeit über Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs [1]) eine besondere Constitutionsformel für denselben aufstellte.

Als *Erlenmeyer* den Unterschied in den Bariumsalzen der von ihm durch Oxydation des optisch activen und inactiven Amylalkohols erhaltenen Valeriansäuren bemerkte, sprach er, zwar ohne eine genügende experimentelle Grundlage zu besitzen, aber doch in Hinsicht auf die durch quantitative Oxydationsversuche aus den fraglichen Valeriansäuren gebildeten Zersetzungsprodukte und wegen der deutlichen Verschiedenheit der optisch activen Valeriansäure von der, die gleiche rationelle Zusammensetzung zeigenden, Normalvaleriansäure, Isovaleriansäure und Trimethylessig-

---

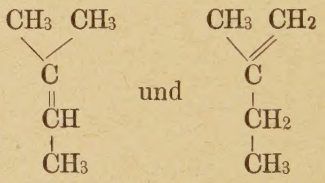
[1]) Ann. chem. 160 299.

säure, die Ueberzeugung aus, dass der active Amylalkohol eine Constitution besitze, die durch die Formel



ausgedrückt werden könne. Festeren Halt gewann diese Ansicht erst durch die Versuche von *Wischnegradsky* und *Saur*.

Nach den Arbeiten des ersten dieser beiden Forscher [1]) sind für das aus dem activen Bestandtheile des Gährungsamylalkohols durch Behandlung seines Jodürs mit alkoholischem Kali entstehende Amylen wegen der Ueberführbarkeit des letzteren in tertiären Amylalkohol bei Einwirkung von Schwefelsäure zwei Strukturformeln möglich:



von denen allein die zweite mit der *Erlenmeyer*'schen Auffassung des activen Amylalkohols als Methylaethylcarbincarbinol sich in Uebereinstimmung befindet und auch, nach der Gesetzmässigkeit über den Austritt von Haloidwasserstoff, allein aus einem primären Alkohol, als welcher der active Amylalkohol auf jeden Fall anzusprechen ist, seine Entstehung genommen haben muss, wenn nicht, was nach *Wischnegradsky's* Versuchen sich als höchst unwahrscheinlich erweist, moleculare Umlagerungen während der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Amyljodür im Spiele waren.

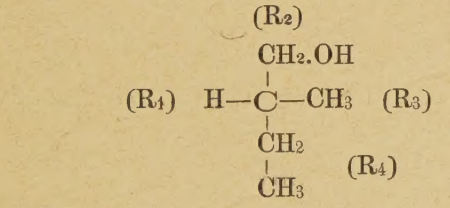
Einen weiteren Stützpunkt für die *Erlenmeyer*'sche Strukturformel bilden die im hiesigen Laboratorium von

---

[1]) Ann. Chem. 160, 328.

Saur[1]) ausgeführten Untersuchungen, der durch Verseifen des Methylaethylacetessigesters mit Kalilauge das Alkalisalz der Methylaethylessigsäure darstellte, welche sich chemisch vollkommen identisch erwies mit der aus dem optisch wirksamen Antheil des Gährungsamylalkohols bereiteten Valeriansäure.

Wenn die durch die soeben citirten Versuche ziemlich wahrscheinlich gemachte Vermuthung *Erlenmeyer's* richtig ist, was, da dieselbe bisher noch keine genügend motivirte Anfechtung erfahren hat, in der That der Fall zu sein scheint, so hat der active Amylalkohol in seiner Formel ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufzuweisen, welches mit vier unter einander verschiedenen Radikalen, einem Wasserstoffatom, einer primären Alkoholgruppe, einer Methyl- und einer Aethylgruppe in Verbindung steht, wie leicht aus der mit Hinzufügung der allgemeinen Zeichen für die vier Radikale in folgender Weise geschriebenen Formel:



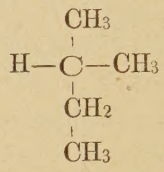
ersehen werden kann.

Für mich handelte es sich darum, die Variationen zu studiren, welche das optische Drehungsvermögen erleidet, wenn der active Amylalhohol in Kohlenwasserstoffe der Ethanreihe übergeführt wird.

Es ist vielleicht zweckmässig zunächst über den Gang dieser Untersuchung einen kurzen Ueberblick zu geben, die ausführlicheren Angaben aber erst später folgen zu lassen.

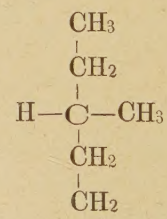
[1]) Ann. Chem. 188, 257.

Wird im activen Amylalkohol durch Vermittlung des Jodürs die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff substituirt, so verschwindet in dem resultirenden Amylwasserstoff



die Asymmetrie des in Rede stehenden Kohlenstoffatoms, indem in der oben aufgestellten allgemeinen Formel $R_2 = R_3$ wird. Nach Satz III (s. p. 6) der *vant' Hoff*'schen Hypothese muss damit auch das Drehungsvermögen gleich Null werden. Dass der in dieser Hinsicht ausgeführte Versuch die Theorie bestätigt, wird weiter unten zur Sprache kommen.

Die Asymmetrie jenes Kohlenstoffatoms kann aber auch dadurch aufgehoben werden, dass sich für das Jodatom des Amyljodürs die Methylgruppe einschiebt. Es ist bereits von *Le Bel*[1]) darauf hingewiesen worden, dass durch Verwandlung des aus activen Amylalkohol gewonnenen Jodürs in Methylamyl oder, was dasselbe ist, in Methyldiaethylmethan



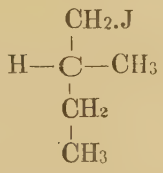
die optische Activität erlischt, weil, ähnlich wie beim Amylwasserstoff zwei Methyl-, so hier zwei Aethylgruppen die Asymmetrie verhindern.

---

[1]) Bull. soc. chim. 25, 545.

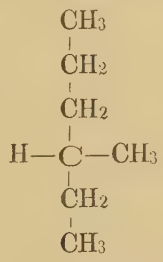
Während somit einerseits das Drehungsvermögen des activen Amylalkohols zu nichte gemacht wird, wenn aus ihm Derivate hervorgehen, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr besitzen, so erhält sich dasselbe andererseits, wie uns die folgenden Körper zeigen sollen, sobald die Asymmetrie bewahrt bleibt, wenn auch Stärke und Sinn der Ablenkung je nach dem Specialcharakter der eintretenden Gruppen eine Aenderung erfahren.

Durch Umwandlung des activen Amylalkohols in sein Jodür

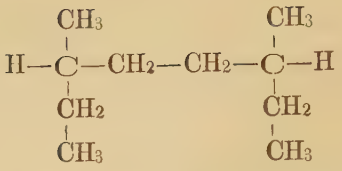


wird an der Asymmetrie nichts geändert. Das Jodür ist, wie bekannt, und im Einklange mit der Theorie optisch wirksam.

Tritt für das Jodatom des Amyljodürs die Aethylgruppe ein, so resultirt ein die Ebene des polarisirten Lichtstrahls drehendes Aethylamyl, das Methylaethylpropylmethan



mit Verschiedenheit aller am wiederholt bezeichneten Kohlenstoffatome hängenden Gruppen, welche auch dadurch bewirkt werden kann, dass das Jodatom durch den Alkylrest des activen Amylalkohols selbst substituirt wird. In dem auf diese Weise gebildeten Diamyl



treten sogar zwei asymmetrische Kohlenstoffatome auf. Die specielle Discussion dieses besondere Beachtung verdienenden Falles wird im Verlaufe der Beschreibung der Versuche gegeben werden. An dieser Stelle sei nur bemerkt, dass dieser Kohlenwasserstoff den polarisirten Lichtstrahl gleichfalls abzulenken im Stande ist.

Es ist kein Zweifel, dass ebenso durch Einführung von Propyl, Isopropyl, Butyl etc. etc., wie überhaupt eines jeden, Methyl an Kohlenstoffgehalt übersteigenden, Alkyls gesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe erzeugt werden können, welche sammt und sonders die Fähigkeit besitzen sollten, die Polarisationsebene des Lichts zu drehen.

Ich wende mich zum experimentellen Theil meiner Untersuchung.

Gewinnung des Ausgangsmaterials.

a) Darstellung des activen Amylalkohols.

Wegen der zu geringen Differenz der Siedepunkte ist es unmöglich durch fraktionirte Destillation aus dem Gemisch der beiden den Gährungsamylalkohol bildenden Alkohole den activen Bestandtheil abzuscheiden.

Für die Gewinnung desselben existiren zwei Methoden. Nach *Pasteur* [1]) gelingt die Trennung der beiden Isomeren in der Weise, dass man aus dem Gährungsamylalkohol

---

[1]) Compl. rend. 41, 296.

zunächst amylaetherschwefelsauren Baryt darstellt. Durch fractionirte Krystallisation lässt sich dieser in einen löslicheren und in einen weniger löslichen Theil zerlegen. Aus dem löslicheren Barytsalz kann der active, aus dem weniger löslichen der optisch unwirksame Amylalkohol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werden.

Viel schneller zum Ziele führend ist das Verfahren von *Le Bel*[1]), welches sich darauf gründet, dass bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf siedenden Gährungsamylalkohol der inactive Theil desselben zuerst in Amylchlorür übergeführt wird, während die active Varietät zurückbleibt.

Der für die nachstehenden Versuche verwendete active Amylalkohol wurde nach den Angaben von *Le Bel* bereitet. Es kam ein von *Kahlbaum* bezogener Gährungsamylalkohol zur Verarbeitung, der zwischen 128 und 132° siedete und die Ebene des polarisirten Lichtstrahls bei einer Flüssigkeitsschicht von 200 mm Dicke um 2,43° nach links drehte[2]). Es wurde in einem System von durch Glasröhren mit einander communicirenden Kolben operirt, in welchen der rohe Alkohol im siedenden Zustande mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht ward. Am Ende des Apparates befand sich ein mit einem Rückflusskühler versehener Kolben, der den Zweck hatte das gebildete Chlorür in sich aufzunehmen. Ausser inactivem Amylchlorür sammelte sich in diesem gut abzukühlenden Kolben das mit Chlorwasserstoffgas gesättigte bei der Reaktion ge-

---

[1]) Compl. rend. 77, 1021.

[2]) Die im Folgenden vorkommenden Bestimmungen des optischen Drehungsvermögens wurden sämmtlich mit dem *Wild*'schen Polaristrobometer des hiesigen Laboratoriums immer bei Anwendung einer Flüssigkeitsschicht von 200 mm Dicke ausgeführt. Zur Beleuchtung diente die Natriumflamme erzeugt durch Einführung von Soda in die Flamme des Bunsen'schen Brenners.

bildete Wasser an, so dass zwei Schichten sich von einander sonderten.

In dem Masse als sich Amylalkohol ätherificirt hatte, wurden frische Portionen hinzugegeben und von Zeit zu Zeit der Inhalt des letzten Kolbens in einen Scheidetrichter gegossen, um die beiden Schichten von einander zu trennen. Die untere wässerige Schicht wurde abgezogen, während die obenaufschwimmende ölige Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit Wasser gewaschen und zur Entfernung noch anhaftender Salzsäure sowie zur Trocknung mit einem Ueberschuss geglühter Potasche behandelt worden war, durch Abdestilliren bis zu 120° von beigemischtem Amylalkohol befreit wurde. Dieser gelangte in den Apparat zurück, um von neuem der Einwirkung des Salzsäuregases unterworfen zu werden.

Als auf diesem Wege durch vierwöchentliches Einleiten von Chlorwasserstoffgas und vielfache Wiederholung der eben geschilderten Manipulationen der grösste Theil des mir zu Gebote stehenden Materials in Amylchlorür umgewandelt worden war, wurde alltäglich eine Probe des Alkohols aus dem Apparate herausgenommen, mit Wasser und kohlensaurem Kali in der angegebenen Weise gereinigt und auf ihr Drehungsvermögen untersucht.

Dabei war zu bemerken, dass das Rotationsvermögen anfangs noch verhältnissmässig stark, dann immer schwächer und schwächer zunahm, bis endlich keine merkliche Vergrösserung des Drehungswinkels mehr beobachtet werden konnte. Der jetzt noch im Apparate zurückgebliebene Amylalkohol wurde gereinigt, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Aus der zwischen 127 und 129° übergehenden Hauptmenge liess sich durch mehrmaliges Destilliren der zwischen 127 und 128° siedende active Amylalkohol gewinnen, dessen Drehungsvermögen zu — 4,6 be-

stimmt wurde [1]). Aus 15 Kilogr. Gährungsamylalkohol hatten sich 950 gr. aktiven Amylalkohols isoliren lassen.

Derselbe war jedenfalls, wie durch die auf ein Minimum reduzirte Bildung von inaktivem Amylchlorür bei weiterer Behandlung mit Chlorwasserstoffgas hewiesen wird, frei von dem ursprünglich beigemengten optisch unwirksamen Isomer. Aber es kann meiner Meinung nach nicht behauptet werden, er sei ein homogener nur aus linksdrehenden Molekulen bestehender Körper, indem er mit rechtsdrehenden Molekulen vermischt sein konnte, welche das Drehungsvermögen des nach links ablenkenden Antheils partiell compensirten.

Durch diese Annahme würden zugleich die nicht unbedeutenden Abweichungen in den Angaben der verschiedenen Chemiker, welche activen Amylalkohol auf seine optische Wirksamkeit geprüft haben, über die Stärke des Rotationsvermögens eine Erklärung finden, weil unter verschiedenen Bedingungen und bei verschiedenen Darstellungsmethoden bald mehr, bald weniger der rechtsdrehenden Molekule resultiren können.

Dass rechtsactiver Amylalkohol aus Gährungsamylalkohol gewonnen werden hann, ist von verschiedenen Seiten dargethan worden.

Seine Existenz lässt sich auch vollkommen mit der Theorie *van't Hoff's* vereinigen, ja sie kann sogar als eine Stütze derselben geltend gemacht werden.

Wenn wir uns zu der *van't Hoff*'schen Annahme bekennen, dass das Drehungsvermögen bedingt werde durch die besondere Anordnung der die vier Affinitäten des asymmetrischen Kohlenstoffatoms sättigenden Radikale in den Ecken eines asymmetrischen d. h. keine einzige Symmetrie-

---

[1]) Die Angaben über das Drehungsvermögen sind die Mittel von je 20 Beobachtungen. + bedeutet Rechts-, — Linksdrehung.

ebene besitzenden Tetraeders, so müssen wir auch die Möglichkeit des Vorhandenseins einer links- und einer rechtsdrehenden Modifikation zugeben, da jedes solche Tetraeder in zwei einander spiegelbildlich gleichen „enantiomorphen" Formen zu erscheinen vermag.

Dass sich bei der Darstellungsweise von *Pasteur* rechtsdrehender Amylalkohol neben linksdrehendem aus dem löslicheren Barytsalz erhalten lässt, hat *G. H. Beignes Bakhoven* [1]) gezeigt.

b) Darstellung des Amyljodürs.

Behufs Ueberführung des activen Amylalkohols in Kohlenwasserstoffe der Ethanreihe wurde zunächst Amyljodür bereitet. Es geschah dies nach dem *Möslinger*'schen Verfahren durch Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure bis zur vollständigen Sättigung und darauffolgendes Erwärmen auf dem Wasserbade. Vermittelst eines Scheidetrichters wurde die bei der Reaktion gebildete, direkt von neuem zur Darstellung von Jodwasserstoffgas verwendbare, wässrige Jodwasserstoffsäure entfernt. Das dunkle, fast keine Spur unangegriffenen Alkohols enthaltende Jodür wurde mit etwas Natronlauge entfärbt, mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Es kochte zwischen 144 und 145°. Das specifische Gewicht [2]) wurde bei 16° zu 1,5425, das Rotationsvermögen gleich + 7,51 gefunden. Aus 235 gr. Amylalkohol waren 510 gr. reines Amyljodür entstanden; die Ausbeute war demnach beinahe quantitativ.

Nachdem ich mir genügende Mengen des Ausgangsmaterials beschafft hatte, ging ich an die Synthese der bereits bezeichneten Kohlenwasserstoffe.

---

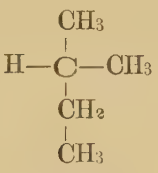
[1]) Pogg. Ann. Ergänzgsbd. 6, 325.

[2]) Die im Folgenden gegebenen Bestimmungen des specifischen Gewichts beziehen sich immer auf Wasser von der Temperatur der betreffenden Substanz.

Aethyldimethylmethan.

(Amylwasserstoff).

Das vom activen Amyljodür sich ableitende Pentan



ist schon von *Frankland* aus dem Jodür des Isobutylcarbinols durch Erhitzen desselben mit Zink bezüglich mit Zinkamalgam und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 140° erhalten worden. Diese Methode zur Darstellung von Amylwasserstoff aus activem Amyljodür anzuwenden schien mir nicht rathsam. Denn nicht jede Reaktion, bei welcher active Körper der Asymmetrie ihrer Kohlenstoffatome verlustig werden, ist zur experimentellen Prüfung der *van't Hoff*'schen Sätze von gleichem Werthe. Es ist dabei durchaus nicht gleichgültig, ob eine Reaktion in hoher Temperatur vor sich geht oder ob sie schon ohne besondere Wärmezufuhr verläuft. Begründet ist diese Unterscheidung in der bekannten Thatsache, „dass sämmtliche active Körper bei steigender Hitze ihre Activität bleibend einbüssen, somit die Inactivität der gebildeten Derivate nicht unbedingt dem Verschwinden der Asymmetrie zugezählt werden muss."

Unter den im Allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehenden Reaktionen, die wir zur synthetischen Darstellung gesättigter Kohlenwasserstoffe aus den Alkyljodüren besitzen, versprach die durch aus Zink und Essigsäure (Eisessig mit wenig Wasser) entwickelten Wasserstoff besonders günstig zu sein. Ohne Erwärmung trat jedoch keine Reduktion des Jodürs ein. Da beim Erhitzen aber nicht unbedeutende Mengen von Amylen gebildet wurden, so musste, um nicht allzugrosse Quantitäten des ziemlich

kostbaren Materials zu opfern, auch von dieser Methode Abstand genommen werden.

Wurde statt des Eisessigs Salzsäure in Anwendung gebracht, so verlief die Einwirkung in der erfreulichsten Weise.

Actives Amyljodür wurde mit dem vier- bis fünffachen Volumen Alkohol verdünnt und mit einer ziemlich beträchtlichen Menge durch Salzsäure angeätzten, granulirten Zinks in einer starkwandigen Flasche zusammengebracht. Dieselbe war mit einem Rückflusskühler verbunden, dessen freies, umgebogenes Ende in ein durch Schnee gekühltes Gefäss tauchte, das zur Aufnahme von etwa im Kühlrohre nicht condensirtem Pentan bestimmt war. Durch einen Tropftrichter flossen von Zeit zu Zeit geringe Mengen ganz stark rauchender Salzsäure zu dem fortwährend mit Schnee und Kochsalz gut gekühlten Reaktionsgemisch. Die Reduktion ging sehr langsam von Statten und anfänglich ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung. Das durch den Zusatz von Salzsäure aus seiner Auflösung in Alkohol theilweise wieder ausgeschiedene Jodür sammelte sich am Boden des Gefässes, stieg aber sammt dem entstandenen Kohlenwasserstoff mit einem Male in die Höhe, sobald die Menge des letzteren das specifische Gewicht genügend verringert hatte. Nach Verlauf von acht Tagen war die Reaktion soweit vollendet, dass aus einer mit Hülfe einer Pipette der unteren alkoholischen Flüssigkeit entnommenen Probe beim Zusatz von Wasser nichts mehr gefällt werden konnte. Das oben aufschwimmende ölige Produkt wurde mittelst Scheidetrichters abgehoben. Es zeigte fast gar nicht den charakteristischen Geruch, durch den sich die Gegenwart von Amylen verräth. Um aber trotzdem etwa vorhandenes Amylen zu eliminiren, wurde die Eigenschaft desselben benutzt in der Kälte sich mit Jodwasserstoff zu vereinigen und in ein Jodür von viel höherem Siedepunkt überzugehen. Die Anlagerung von Jod-

wasserstoff an das Amylen geschah durch Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in die bei der Reduktion erhaltene ölige Flüssigkeit, welche von einer Kältemischung umgeben war. Als schon nach kurzer Zeit keine Absorption mehr wahrgenommen werden konnte, wurde das stark rauchende Produkt, um vollständig sicher zu gehen, einen Tag lang sich selbst überlassen. Alsdann wurde ganz allmälig und indem immer für ausgezeichnete Kühlung Sorge getragen wurde, Wasser zugegeben, welches die überschüssige Jodwasserstoffsäure begierig aufnahm. Es bildeten sich wieder zwei Schichten, deren obere, ölige, ganz in der beim Amyljodür angegebenen Weise gereinigt und darauf fraktionirt wurde.

Gleich bei der ersten Destillation kochte die Hauptmasse zwischen 28° und 32°, die Quecksilbersäule stieg dann rasch auf 144° und zeigte am Ende der Destillation 145°. — Aus der leichter flüchtigen Portion liess sich ohne Schwierigkeit eine bei 30° ganz constant siedende Flüssigkeit isoliren, die in allen ihren Eigenschaften mit dem von *Frankland* erhaltenen Pentan übereinstimmte. Ihre Unfähigkeit sich weder mit Brom zu einer ölartigen Flüssigkeit noch mit Schwefelsäure zu verbinden, deuteten ihre Reinheit an, die durch die Analyse ihre Bestätigung fand.

Bei der Verbrennung lieferten:

I. 0,1335 gr. Substanz 0,1980 gr. H_2O und 0,4065 gr. CO_2.
II. 0,1315 gr. Substanz 0,1960 gr. H_2O und 0,4008 gr. CO_2.

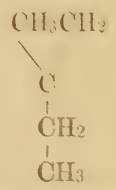
	Berechnet für C_5H_{12}		Gefunden I.	Gefunden II.
C_5	60	83,34	83,06	83,04
H_3	12	16,66	16,48	16,56
	72	100,00	99,54	99,60

Die Bestimmung des specifischen Gewichts lieferte die Zahl 0,6375 bei 13°. Als der Kohlenwasserstoff auf sein

Rotationsvermögen untersucht wurde, zeigte er sich, wie nach der Theorie zu erwarten stand, absolut inactiv.

Das höher siedende Destillat liess sich durch die Uebereinstimmung des Siedepunktes 144—145°, sowie des Drehungswinkels von $-$ 7,51° mit dem activen Amyljodür identificiren, welches als Ausgangsmaterial gedient hatte.

Nach der von *Markownikoff* formulirten Gesetzmässigkeit über die Anlagerung von Haloidwasserstoff an Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} tritt das Haloidatom immer an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom. Infolge dessen hätte aus dem als Nebenprodukt dem Amylwasserstoff beigemischten Alkylen, dem unsymmetrischen Methylaethylaethylen



nur tertiäres Amyljodür seine Entstehung nehmen können. Dieses aber hat den Siedepunkt 127—128°, es enthält ferner kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr u. ist optisch unwirksam.

Das Alles widerspricht den von mir constatirten Thatsachen, nach denen ich annehmen muss, dass ich das vom activen Amylalkohol direkt derivirende Jodür in den Händen hatte. Ich schliesse daraus, dass bei der von mir zur Darstellung von Amylwasserstoff angewandten Methode in der Kälte überhaupt kein Amylen entsteht, worauf mir neben der erzielten ausgezeichneten Ausbeute an reinem Pentan vor allem der Umstand hinzudeuten scheint, dass der ganz typische Geruch nach Amylen am Reaktionsprodukt nicht wahrgenommen werden konnte.

Wäre aber wirklich Amylen gebildet worden, so könnte das als ein Hinweis betrachtet werden, dass möglicherweise in den optisch unwirksamen Derivaten activer Substanzen

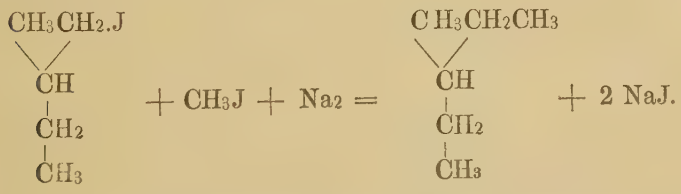
eine gewisse Tendenz zur Bildung der asymmetrischen Gruppe sich erhält, und dass dieses Bestreben bei unter aussergewöhnlichen Bedingungen (im vorliegenden Falle bei der sehr niedrigen Temperatur von — 20°) verlaufenden chemischen Veränderungen bestimmten Ausdruck zu gewinnen vermag in der Regenerirung der optischen Activität.

Um das am Amylwasserstoff gewonnene Resultat zu bekräftigen, sollte der folgende Körper untersucht werden.

Methyldiaethylmethan.

(Methylamyl).

Das vom activen Amylalkohol derivirende Methylamyl ist, wie schon bemerkt wurde, bereits von *Le Bel* dargestellt und optisch unwirksam befunden worden. Er erhielt diesen Kohlenwasserstoff in geringer Quantität nach dem Verfahren von *Würtz* durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Methyl- und Amyljodür entsprechend der folgenden Gleichung:



Da aber der genannte Chemiker die Bedingungen nicht anführt, unter welchen die Reaktion eingeleitet wurde, so darf das Resultat seiner Arbeit nicht für entscheidend gelten.

In der Absicht den Versuch *Le Bel*'s zu wiederholen behandelte ich ein Gemenge von möglichst alkohol- und wasserfreiem Methyl- und Amyljodür mit der äquivalenten Menge Natrium. In der Kälte konnte gar keine Einwirkung wahrgenommen werden. Als das Reaktionsgemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Sieden

erhitzt wurde, trat allerdings schwache Umsetzung ein; das Natrium überzog sich jedoch bald mit einer Kruste von Jodnatrium, welche ein Weiterfortschreiten der Reaktion sehr verzögerte. Es gelang auch nicht dieselbe durch geringe Mengen von auf Natrium energischer wirkenden Mitteln wieder einzuleiten. Weder Essigäther noch Alkohol veranlassten eine merkliche Reaktion. Ein Versuch statt des Natriums Natriumamalgam in Anwendung zu bringen schlug gleichfalls fehl. Ebensowenig fruchtete die Verdünnung des Jodürgemisches mit Aether.

Um das Natrium in geschmolzenem Zustande dem Gemenge der beiden Jodüre darbieten zu können, wurde das letzere mit Natriumstücken in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt. Auch hier überzog sich das anfangs blanke Metall mit einer festen Schicht gebildeten Jodnatriums, die trotz sechsstündigem Erhalten der Temperatur auf 100° einer weiteren Einwirkung sich hartnäckig entgegenstellte. Bei Steigerung der Temperatur auf 150° trat eine energischere Wirkung ein, und nach fünfstündigem Erhitzen schien das Natrium zum grössten Theil in seine Jodverbindung verwandelt zu sein. Um die das Jodnatrium durchtränkende Flüssigkeit zu isoliren wurden die Röhren, bei deren Oeffnung ein starker Druck wahrzunehmen war, in ein Wasserbad gebracht und der flüssige Inhalt abdestillirt. In der gut gekühlten Vorlage konnte anstatt des nach *Le Bel's* Angaben bei 60° siedenden Kohlenwasserstoffs nur unverändert gebliebenes Jodmethyl vom Siedepunkte 45° und keine Spur von Methylamyl aufgefunden werden. Bei der Destillation aus dem Oelbade ergab der noch in den Röhren befindliche Rückstand nicht unansehnliche Mengen eines bei höherer Temperatur übergehenden Körpers, der in seinem Siedepunkte mit dem später zu beschreibenden Diamyl übereinstimmte.

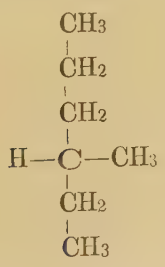
Immerhin will ich nicht in Abrede stellen, dass durch länger andauerndes Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf hohe Temperaturgrade der Verlauf der Reaktion dem obigen Schema genähert werden dürfte. Entstünde aber auch Methylamyl auf diese Weise in reichlicher Menge, so wäre doch das resultirende Produkt nicht geeignet zur Entscheidung der Frage, um die es sich für uns handelt. Eine Reaktion, die in hoher Temperatur vor sich geht, hat, wie bereits erwähnt, für unsere Zwecke keinen Werth.

Da alle meine Bemühungen ohne Anwendung starker Erhitzungen zu dem gewünschten Kohlenwasserstoff zu gelangen ohne Erfolg geblieben waren, sah ich von der Darstellung desselben ab, besonders da das Verhalten dieses Körpers gegen das polarisirte Licht von nur untergeordneter Bedeutung für die Lösung meines Problems sein konnte, weil es nur zur Bestätigung der am Amylwasserstoff bereits constatirten Thatsache hätte dienen können.

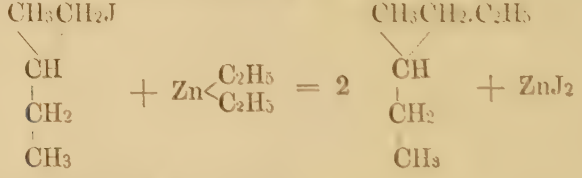
Ich konnte somit den ersten Theil meiner Aufgabe als gelöst betrachten und nunmehr dazu übergehen diejenigen Kohlenwasserstoffe zu studiren, in denen die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms der Muttersubstanz erhalten bleibt.

Aethylamyl.

(Methylaethylpropylmethan.)

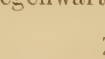


Das Misslingen der Versuche Methylamyl aus Natrium und dem Gemenge der betreffenden beiden Alkyljodüre darzustellen, hatte mir von vornherein die Hoffnung genommen auf analogem Wege die Aethylverbindung zu gewinnen. Ich glaubte daher durch Einwirkung von Zinkaethyl auf das active Amyljodür entsprechend der Gleichung



zum Ziele gelangen zu können.

Bei Zimmertemperatur war keine Reaktion zu bemerken. Ebensowenig waren die beiden Substanzen durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer Umsetzung zu bewegen. Wurden aber starkwandige, mit den, dem obigen Schema entsprechenden Mengen der beiden Körper beschickte, zugeschmolzne Röhren auf 150° erhitzt, so war schon nach kurzer Zeit eine Zersetzung eingetreten. Es hatte sich eine weisse Masse ausgeschieden, die als Jodzink erkannt wurde und in der die Gegenwart von



wie durch das Verhalten gegen Wasser erkannt wurde, ausgeschlossen war. Beim Oeffnen der Röhren machte sich, obgleich dasselbe in einer Kältemischung vorgenommen wurde, ein ungeheurer Druck geltend, hervorgerufen durch bei der Reaktion entstandenes Aethan, das bei seinem raschen Entweichen nicht unbeträchtliche Mengen des flüssigen Röhreninhalts mit sich fortriss. Aus dem letzteren konnte nun zwar ein Körper abdestillirt werden, welcher ungefähr den Siedepunkt der Heptane zeigte, ich liess aber von der Methode ab, weil die zu geringe Ausbeute nur schwierig genügende Quantitäten von reinem Aethylamyl

zu liefern versprach, besonders aber, weil ich inzwischen die Bemerkung gemacht hatte, dass die vorhin erwähnte Methode mit Natrium auf das Alkyljodurgemisch einzuwirken im vorliegenden Falle in höchst auffälligem Gegensatze zum vorherbesprochenen ein einfaches Mittel an die Hand giebt, Aethylamyl zu gewinnen und zwar ohne Zuhülfenahme hoher Temperatur.

Ein soweit wie möglich alkohol- und wasserfreies Gemisch von 40 gr. Amyljodür und 30 gr. Aethyljodür wurde in eine Kochflasche gegeben, welche mit einem abwärts gerichteten Kühler in Verbindung stand und darauf 10 gr. in Scheibchen geschnittenes Natrium hinzugesetzt.

Die Reaktion begann nicht sogleich. Gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade leitete die Einwirkung ein, die bald so stürmisch wurde, dass gute Kühlung geboten war, wenn grosse Verluste vermieden werden sollten. Am vortheilhaftesten war es die Kochflasche in ein lauwarmes Wasserbad zu setzen.

Das Natrium schmolz, blähte sich auf und verwandelte sich ziemlich schnell in eine weisse aus Jodnatrium bestehende Masse. Als die Haupteinwirkung vorüber war, wurde wiederum Jodür und Natrium in dem angegebenen Verhältniss zum Reaktionsgemisch zugegeben, nachdem die Einwirkung sich beruhigt hatte, von neuem frisches Material zugeführt und dieselbe Manipulation mehrere Male wiederholt. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade enthielt schliesslich der Kolben eine weisse, von einer öligen Flüssigkeit imprägnirte Masse.

Durch Abdestilliren aus dem Oelbade konnte derselben eine ziemlich ansehnliche Flüssigkeitsmenge entzogen werden. Diess wurde zur Zersetzung etwa unangegriffenen Jodürs mit Natrium am Rückflusskühler längere Zeit hindurch erwärmt. Da bei der niemals absoluten Freiheit der angewandten Jodüre von Alkohol und Wasser sich stets

geringe Mengen von Amylen und Amyläther bilden, so wurde zur Entfernung dieser Körper die vom Natrium abdestillirte Flüssigkeit mit dem Viertel ihres Volumens conc. Schwefelsäure so oft durchgeschüttelt, bis keine Erwärmung mehr wahrgenommen werden konnte. Durch Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure wurden die letzten Spuren von Jod ausgeschieden und vermittelst Natronlauge hinweggenommen. Darauf wurde mit Wasser gewaschen und über kohlensaurem Kali getrocknet. In dem so gereinigten Kohlenwasserstoffgemenge blieb Natrium glänzend blank. Bei der fraktionirten Destillation ging der grösste Theil bis zu 120° über, von da bis 150° destillirte wenig, während der Rest zwischen 150 und 165° siedete. Aus dem bis 120° übergegangenen Destillat konnte durch oft wiederholtes Fractioniren ein bei 91° siedender Körper isolirt werden, während der zwischen 150 und 165° kochende Antheil beim genaueren Fraktioniren den Siedepunkt 160° zu erkennen gab und sich als Diamyl dokumentirte. Der erste Körper wurde analysirt und erwies sich als das gewünschte Aethylamyl.

Bei der Verbrennung gaben:

I. 0,1155 gr. Substanz 0,1670 gr. H_2O und 0,3543 gr. CO_2.
II. 0,1935 gr. Substanz 0,2791 gr. H_2O und 0,5950 gr. CO_2.

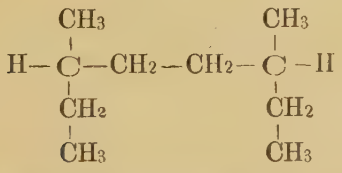
	Berechnet für	Gefunden	
	C_7H_{16}	I.	II.
C_7	84	83,66	83,86
H_{16}	16	16,07	16,03
	100,00.	99,73.	99,89.

Das specifische Gewicht bestimmte sich zu 0,6895 bei 20°. Das reine Aethylamyl ist eine angenehm riechende leicht bewegliche Flüssigkeit von allen ähnlichen gesättigten Kohlenwasserstoffen zukommenden Eigenthümlichkeiten. Seine für uns interessanteste Eigenschaft aber ist die der

optischen Activität. In den Polarisationsapparat gebracht zeigt es ein Rotationsvermögen von 5,39° nach rechts.

Es war nun höchst wahrscheinlich, dass ebenso wie das Aethylamyl auch die höhere Alkylgruppen enthaltenden Derivate des activen Amylalkohols in der Ethanreihe, da in ihnen das Kohlenstoffatom der Methingruppe asymmetrisch bleibt, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls drehen würden. Ich beschränkte mich darauf, nur noch eines der höheren Homologen der Untersuchung zu unterwerfen.

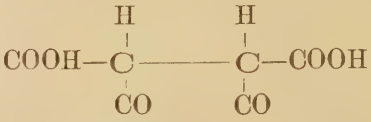
Diamyl.



Ein ganz besonderes Interesse bot das Diamyl dar. Aus seiner Formel ist ersichtlich, dass in derselben zwei asymmetrische Kohlenstoffatome auftreten. Zugleich ist die Formel des Diamyls aber symmetrisch.

Bei Körpern, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und deren Molekule sich aus zwei einander gleichen Hälften zusammensetzen, müssen mit Rücksicht auf die optische Activität drei Fälle unterschieden werden: 1. Beide Kohlenstoffatome bewirken Linksdrehung, sie addiren sich in ihrer Wirkung, die Substanz dreht nach links; 2. beide bewirken Rechtsdrehung, der Körper dreht ebenso stark nach rechts, wie im vorhergehenden Falle nach links; 3. das eine bewirkt Links-, das andere dagegen Rechtsdreh-

ung, beide heben sich in ihrer Wirkung auf, der Körper ist inactiv. Diese Möglichkeiten liegen bei der Weinsäure vor. Dieselbe enthält in ihrem symmetrisch construirten Molekule



zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und ist in vollkommener Uebereinstimmung mit der Theorie auch wirklich in den drei zu erwartenden Modifikationen vorhanden.

Das Diamyl konnte demnach entweder, indem die beiden gewissermassen congruenten Atomgruppen einander entgegen arbeiteten, infolge intramolecularer Compensation optisch unwirksam oder durch das Zusammenwirken der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome in gleichem Sinne mit einem relativ starken Drehungsvermögen begabt sein.

Zur Gewinnung des Diamyls bediente ich mich derselben Methode, nach welcher ich das Aethylamyl dargestellt hatte. 100 gr. Amyljodür wurde mit 14 gr. Natrium versetzt. Die Reaktion begann schon bei Zimmertemperatur. Beim Erwärmen auf dem Wasser-, später im Oelbade, verlief die Einwirkung, wenn auch weniger energisch, unter denselben Erscheinungen wie beim vorigen Körper. Durch Erhitzen der breiartigen Reaktionsmasse bis zum Sieden ging die anfangs blaue Farbe derselben in Weiss über. Darauf wurde aus dem Oelbade abdestillirt und das Destillat so lange mit Natrium gekocht bis frische Stücke dieses Metalls in der Flüssigkeit ihren Glanz behielten. Bei weitem der grösste Theil siedete alsdann zwischen 159 und 161°. Nachdem durch oft wiederholtes Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure etwa beigemischter ungesättigter Kohlenwasserstoff entfernt worden war, hatte ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure keine weitere Einwirkung, und der Siedepunkt war constant 160°.

Bei der Analyse wurden erhalten aus:

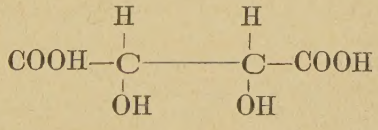
I. 0,2060 gr. Substanz 0,2890 gr. H_2O und 0,6395 gr. CO_2.
II. 0,1610 gr. Substanz 0,2245 gr. H_2O und 0,4965 gr. CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{22}$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	120	84,51	84,69	84,11
H_{22}	22	15,49	15,59	15,49
	142.	100,00.	100,25.	99,60.

Die Bestimmung der Dampfdichte, welche nach der Hofmann'schen Methode ausgeführt wurde, lieferte die für unsere Zwecke genügend stimmende Zahl 4,8159, während sich berechnet 4,9101.

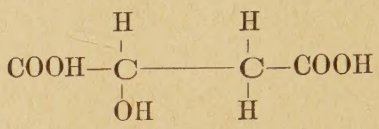
Das specifische Gewicht betrug bei 22° 0,7463. Der Geruch des Diamyls ist dem des Amylwasserstoffs und des Aethylamyls ganz gleich, nur dass er bei den niedrigeren Gliedern deutlicher hervortritt. Den letzteren ist das Diamyl auch in seinen sonstigen Eigenschaften äusserst ähnlich, unterscheidet sich aber von ihnen durch sein auffallend starkes optisches Drehungsvermögen. Dasselbe wurde gemessen + 12,97°. Die Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls ist also hier mehr als das Doppelte der beim Aethylamyl constatirten. Nach dem oben Erwähnten ist diese Thatsache leicht und einfach zu erklären. Sie lässt sich auf dieselbe Ursache zurückführen, wie die zwischen Weinsäure, Apfelsäure und Bernsteinsäure bestehende Beziehung:

1. Rechts-Weinsäure



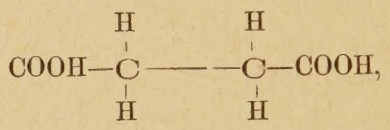
enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und dreht die Polarisationsebene bei 220 mm. im Wild'schen Apparat um 9,6° nach rechts.

2. Rechts-Aepfelsäure, durch Reduktion aus Rechts-Weinsäure hervorgehend,



hat nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufzuweisen und bringt eine Ablenkung von $3{,}3^0$ hervor.

3. Bei der Reduktion giebt die Rechtsäpfelsäure Bernsteinsäure



welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr enthält und inactiv ist.

Fassen wir zum Schluss die Zahlen für das optische Drehungsvermögen der im Vorstehenden behandelten Derivate des activen Amylalkohols zusammen, so ergiebt sich, wenn wir die specifischen Gewichte hinzufügen, folgende Reihe:

Amylalkohol: $\alpha = -\ 4{,}60$ bei $l = 2$ dcm. u. $d = 0{,}8150$ bei 15^0;
Amyl Jodur: $\alpha = +\ 7{,}51$ „ $l = 2$ dcm. „ $d = 1{,}5425$ „ 16^0;
Amylaethyl: $\alpha = +\ 5{,}39$ „ $l = 2$ dcm. „ $d = 0{,}6895$ „ 20^0;
Diamyl: $\alpha = +12{,}97$ „ $l = 2$ dcm. „ $d = 0{,}7463$ „ 22^0;

Daraus berechnet sich das specifische Rotationsvermögen für die angegebenen Temperaturen nach der bekannten Formel

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l.d}$$

bei Amylalkohol zu $[\alpha] = -2{,}82$,
„ Amyljodur „ $[\alpha] = +2{,}43$,
„ Amylaethyl „ $[\alpha] = +3{,}91$,
„ Diamyl „ $[\alpha] = +8{,}69$.

Irgend welcher innerer Zusammenhang dieser Werthe lässt sich nicht erkennen, wovon der Grund sofort einleuchtet, wenn man bedenkt, dass die berechneten specifischen Drehungen nicht unabhängig von der Concentration erhalten worden sind. Denn wie bereits angedeutet wurde (s. p. 15), dürfen wir die genannten Körper nicht ohne Weiteres als optisch homogene Substanzen ansehen, sondern wir müssen sie vielleicht uns gemischt vorstellen aus links- und rechtsdrehenden Molekulen, wobei die Concentration durch den unbekannten Ueberschuss des einen der beiden Isomeren bedingt wird.

Die durch vorliegende Untersuchung erzielten Resultate bilden einen neuen Beweis für die *van't Hoff*'sche Hypothese, sie leisten aber auch einen Beitrag zur Entscheidung der Strukturfrage des activen Amylalkohols. Wenn das Vermögen der circularen Polarisation organischer Verbindungen sich zurückführen lässt auf das Vorhandensein asymmetrischer Kohlenstoffatome oder durch dieselben wenigstens mitbedingt wird, so findet durch die gegenwärtige Arbeit die auf rein chemischem Wege ermittelte Constitution des activen Amylalkohols als Methylaethylcarbincarbinol, namentlich in Hinsicht auf die Stabilität der asymmetrischen Gruppe in den Derivaten ihre Bestätigung.